

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧⑦ EP 0 492 600 B1

⑩ DE 691 17 906 T 2

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**D 21 B 1/16**  
D 21 C 9/00

DE 691 17 906 T 2

②① Deutsches Aktenzeichen:	691 17 906.9
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen:	91 122 174.5
⑧⑥ Europäischer Anmeldetag:	23. 12. 91
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	1. 7. 92
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	13. 3. 96
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	5. 9. 96

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①

25.12.90 JP 412998/90

⑦③ Patentinhaber:

Japan PMC Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

Dr. A. v. Fünér, Dipl.-Ing. D. Ebbinghaus, Dr. Ing. D.  
Finck, Dipl.-Ing. C. Hano, Patentanwälte, 81541  
München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

⑦② Erfinder:

Hayashi, Jisuke, Sapporo-shi, Hokkaido, JP

⑤④ Raffinierungshilfsmittel und Raffinierv Verfahren mit diesem

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 691 17 906 T 2

691 17 906.9-08 - (0492600)  
DEAA-57514.4

Die Erfindung betrifft ein Feinmahlverfahren unter Verwendung eines neuen Refininghilfsmittels, das geeignet ist für die Feinmahlung von Holzspänen bzw. Papiermassen.

In letzter Zeit kommen als Hauptrohstoff für Zeitungs- bzw. Zeitschriftenpapier und minderwertiges Druckpapier Hochausbeutezellstoffe in Frage. Typische Beispiele dafür sind Refinerholzschliff (RGP), hergestellt durch Feinmahlung von Nadelholzspänen mit Hilfe eines Scheibenrefiners, thermomechanischer Zellstoff (TMP), hergestellt durch Behandlung von unter Wärmeeinwirkung erweichten Nadelholzspänen mit Hilfe eines Scheibenrefiners unter erhöhtem Druck, chemischer Zellstoff (CGP) und halbchemischer Zellstoff (SCP), hergestellt durch Feinmahlung von Hartholzspänen mit Hilfe eines Scheibenrefiners nach Behandlung mit Natriumhydroxid oder Natriumsulfit.

Bei diesen Hochausbeutezellstoffen besteht das Problem darin, daß für ihre Herstellung eine mechanische Feinmahlung mit Hilfe eines Scheibenrefiners erforderlich ist und sie mehr Energie verbrauchen als Chemiezellstoff (CP), was das Haupthindernis für den Einsatz von Hochausbeutezellstoffen darstellt. Was nun den Chemiezellstoff betrifft, so erfolgt die Vermahlung des Zellstoffs mit Hilfe eines Refiners

gewöhnlich vor der Stufe der Papierherstellung, um die Quellung der Fasern zu beschleunigen und die Haftfestigkeit zwischen ihnen zu verbessern. Hier gilt es nun ebenfalls, das Problem des hohen Energieverbrauchs zu lösen.

Unter dem Gesichtspunkt der Energieeinsparung wurden Untersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, Zusätze zu finden, welche geeignet wären für die Verminderung des Energieverbrauchs bei der Vermahlung bzw. Feinmahlung von Zellstoff. Eine dieser Untersuchungen schlägt z.B. die direkte Zugabe des Farbstoffs Kongorot zum Zellstoff vor, wodurch der Stromverbrauch für die Vermahlung erheblich herabgesetzt wird. Kongorot ist jedoch ungeeignet, da es den Zellstoff rot anfärbt.

Hauptaufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zum Feinmahlen unter Verwendung eines Refininghilfsmittels, das geeignet ist, bei der Herstellung von Hochausbeutezellstoff und bei der Vermahlung des Zellstoffs den Stromverbrauch zu senken und damit zur Energieeinsparung sowie zur Verbesserung der Papierfestigkeit beizutragen.

Nach umfangreichen Untersuchungen zur Lösung der genannten Probleme wurde festgestellt, daß die Verwendung von sulfoniertem Chitosan mit Amino- und Sulfogruppen als Refininghilfsmittel den Stromverbrauch für das Refining und Vermahlen des Zellstoffs vermindert und die Papierfestigkeit des erhaltenen Papiers verbessert, wodurch der Zweck der Erfindung erzielt wird.

Die Erfindung stellt somit ein Verfahren zum Feinmahlen von Holzspänen bzw. Papiermassen, wobei ein sulfoniertes Chitosan, das selektiv in C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung, nicht jedoch an der NH<sub>2</sub>-Gruppe in der C<sub>2</sub>-Stellung sulfoniert ist, verwendet wird, bereit.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Verfahren, bei dem ein sulfoniertes Chitosan, das in C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung, nicht jedoch an der NH<sub>2</sub>-Gruppe in der C<sub>2</sub>-Stellung sulfoniert ist, verwendet wird.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Verfahren, bei dem ein sulfoniertes Chitosan, das nur in C<sub>6</sub>-Stellung, nicht jedoch an der NH<sub>2</sub>-Gruppe in der C<sub>2</sub>-Stellung sulfoniert ist, verwendet wird.

Die näheren Einzelheiten der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend eingehend beschrieben.

Bezüglich der Erfindung bedeutet der Ausdruck "Hilfsmittel zur Feinmahlung" (im weiteren Sinne des Wortes) ein Mittel, das die mechanische Feinmahlung (im engeren Sinne) von Holzspänen bei der Herstellung von Hochausbeutezellstoffen bzw. die Vermahlung von Zellstoffen unterstützt. Unter Hochausbeutezellstoff versteht man einen Zellstoff, dessen Herstellung die mechanische Feinmahlung von Holzspänen mit Hilfe eines Scheibenrefiners umfaßt und durch die oben erwähnten Methoden des RGP, TMP, CGP und SCP beispielhaft dargestellt ist. Der zu vermahlende Zellstoff wird vor der Verarbeitung zu Papier vermahlen und ist beispielhaft dargestellt durch den oben erwähnten Hochausbeutezellstoff, den chemischen Zellstoff (CP) sowie den Sulfitzellstoff (SP), den Kraftzellstoff (KP) und den Sodazellstoff (AP).

Das als Refiningsmittel für die erfindungsgemäße Vermahlung bzw. Feinmahlung geeignete sulfonierte Chitosan wird erhalten durch Sulfonierung von Chitosan, das seinerseits erhalten wird durch Deacetylierung von in Krustazeen wie Krabben und Hummern sowie in Insekten und Pilzen enthaltenem Chitin. Traditionelle Verfahren der Sulfonierung von Chitosan werden z.B. von M.I. Wolfrom, T.M. Shen, Han, JACS, 81, 1764 (1959)

beschrieben. Nach derartigen konventionellen Verfahren hergestelltes sulfoniertes Chitosan kann zwar Verwendung finden, aber diese Verfahren sind jedoch insofern problematisch, als die Sulfonierung nicht nur in der C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung des Chitosans, sondern auch teilweise an der Aminogruppe in C<sub>2</sub>-Stellung abläuft, was eine Kationisierung der Aminogruppe verhindert.

Aufgrund der oben genannten Tatsache wird ein Sulfonierungsverfahren bevorzugt, bei dem in C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung selektiv sulfoniert werden kann und das die Aminofunktionalität des Chitosans nicht behindert. Das Chitosan wird also vorzugsweise der weiter unten beschriebenen Vorbehandlung und danach einer selektiven Sulfonierung in C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung unter Verwendung eines Sulfonierungsmittels mit einem SO<sub>3</sub>-DMF- oder ClHSO<sub>3</sub>-DMF-Komplex in einem apolaren Lösungsmittel unterworfen.

Bei dem angeführten bevorzugten Verfahren hat eine Vorbehandlung zu erfolgen, die die nachfolgenden Stufen umfaßt:

- (1) Lösen von Chitosan in einer Essigsäurelösung mit einer Konzentration von 1 bis 2% oder starkes bzw. überaus starkes Quellen des Chitosans in einer Essigsäurelösung mit einer Konzentration von 1 bis 2%.
- (2) Regenerieren von Chitosan mit einer alkalischen wäßrigen Lösung.

Auf dieser Stufe sind gewöhnliche Alkalien wie NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und KOH verwendbar, wobei NaOH das bevorzugteste ist. Die Regenerierung von gelöstem Chitosan kann durch Ausfällung infolge Neutralisation erfolgen und die Regenerierung des gequollenen Chitosans durch Entquellung bzw. durch Entfernung der überschüssigen Flüssigkeit.

- (3) Waschen des auf diese Weise regenerierten Chitosans mit Wasser und dann mit Alkohol.

Geeignete Alkohole sind Methanol und Ethanol.

- (4) Eintauchen des gewaschenen Chitosans in ein polares Lösungsmittel und anschließendes Auspressen des Lösungsmittels aus dem Chitosan, um den Alkohol durch ein bestimmtes polares Lösungsmittel zu ersetzen.

Für diesen Zweck geeignete polare Lösungsmittel sind Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO).

Die oben beschriebene Vorbehandlung ermöglicht die nachfolgende Sulfonierungsstufe in Art einer Reaktion in der homogenen Phase, obwohl es sich tatsächlich aber um eine Reaktion in der heterogenen Phase handelt.

Ohne die oben beschriebene Vorbehandlung geht die Sulfonierung bei Verwendung eines Lösungsmittel wie Benzol und Toluol, die in der heterogenen Phase das Reaktionsprodukt (sulfoniertes Chitosan) nicht lösen, von der Oberfläche des Feststoffs aus vonstatten und liefert ein wasserlösliches sulfoniertes Chitosan bei einer Ausbeute von nur wenigen %, bezogen auf den Ausgangsstoff, und zwar selbst nach einer Reaktionsdauer von 24 Stunden. Wird jedoch Chitosan der Vorbehandlung vor der Sulfonierung in der heterogenen Phase unterworfen, kann bereits nach einer Reaktionsdauer von 1 Stunde bei Raumtemperatur sulfoniertes Chitosan bei ca. 100%iger Ausbeute erzielt werden.

Außerdem hat die Vorbehandlung noch den Vorteil, daß die quaternisierten Aminogruppen nach einer Neutralisierungsstufe unverändert bleiben und die Aminogruppen vor der Sulfonierung geschützt sind, was die selektive Sulfonierung der Hydroxylgruppen in C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung ermöglicht und da-

durch die Notwendigkeit der Rückgewinnung der Aminogruppe in C<sub>2</sub>-Stellung durch Desulfonierung wegfällt.

Die Sulfonierung kann unter Verwendung eines SO<sub>3</sub>-DMF- oder ClHSO<sub>3</sub>-DMF-Komplexes als Sulfonierungsmittel und eines apolaren Lösungsmittels als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 0 bis 100°C und vorzugsweise von 5 bis 80°C, während 0,1 bis 48 Stunden unter Rühren erfolgen.

Selektivität bei der Umsetzung (d.h. selektive Sulfonierung ausschließlich in C<sub>6</sub>-Stellung bzw. Sulfonierung in C<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>-Stellung in einem erwünschten Verhältnis) kann auch durch Wahl der Reaktionsbedingungen erzielt werden.

Es wurde nämlich gefunden, daß die selektive Reaktion in C<sub>6</sub>-Stellung dadurch erreicht werden kann, daß die Reaktion bei einer relativ hohen Temperatur durchgeführt wird und eine Reaktion bei einer relativ niederen Temperatur über längere Zeit den Grad der Sulfonierung in der C<sub>3</sub>-Stellung verbessert.

Der SO<sub>3</sub>-DMF-Komplex kann durch Absorption und Lösen von SO<sub>3</sub> in DMF hergestellt werden. Der ClHSO<sub>3</sub>-Komplex kann durch Zutropfen von Chlorsulfonsäure (ClHSO<sub>3</sub>) zu DMF hergestellt werden.

Bevorzugte Lösungsmittel sind aromatische Lösungsmittel, insbesondere jedoch Benzol oder Toluol.

Auf der Sulfonierungsstufe dieses Verfahrens werden Hydroxylgruppen in der C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung selektiv sulfoniert. Da sich das erhaltene wasserlösliche sulfonierte Chitosan in einem apolaren Lösungsmittel wie Benzol nicht löst, kann es durch Filtration abgetrennt werden. Da außerdem die Reaktion keine Bildung von Natriumsulfonat umfaßt, kann das sulfonierte Chitosan leicht mit einer geringen Menge Methanol gewaschen werden.

Außerdem kann durch weitere Zufuhr von  $\text{SO}_3$  oder  $\text{ClHSO}_3$  zur Bildung des DMF-Komplexes das Filtrat zurückgeführt werden. Auf diese Weise kann die für das Verfahren erforderliche Menge an DMF, Methanol und Sulfonierungsmitteln herabgesetzt werden, was wirtschaftliche Vorteile bringt.

Auf die Sulfonierungsstufe folgt eine Filtrationsstufe, wobei das nichtumgesetzte Sulfonierungsmittel sowie polare und apolare Lösungsmittel enthaltende Filtrat zurückgeführt wird und der sulfoniertes Chitosan (das angestrebte Endprodukt) und eine geringe Menge (höchstens 1%) des nichtumgesetzten Chitosans enthaltende Rest mit Methanol gewaschen und erneut in Wasser gelöst wird, um das nichtumgesetzte wasserunlösliche Chitosan zu entfernen, und dann durch Ausfällung aus Aceton oder Lyophilisierung gereinigt wird, um das Produkt (sulfoniertes Chitosan) zu ergeben.

Da die Abtrennungs- und Feinmahlungsstufe des oben beschriebenen Verfahrens sehr einfach sind, erfordern sie eine geringere Menge an Lösungsmitteln als beim konventionellen Verfahren und verbessern dadurch die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens.

Das nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene sulfoniertes Chitosan wird allein oder im Gemisch mit anderen Zusätzen in Form eines trockenen Pulvers oder als Lösung z.B. Holzspänen auf der Stufe der Feinmahlung mit Hilfe eines Scheibenrefiners oder der Fasersuspension auf der Vermahlungsstufe vor der Papierherstellung zugesetzt. Das sulfoniertes Chitosan wird zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,01 bis 2%, bezogen auf das Gewicht der Späne bzw. des Zellstoffs, in vollkommen getrocknetem Zustand, verwendet. Die Zugabe von sulfoniertem Chitosan ermöglicht eine starke Senkung des Stromverbrauchs auf der Stufe der Vermahlung bzw. Feinmahlung.



Gegebenenfalls können dem unter Verwendung von sulfoniertem Chitosan erhaltenen Zellstoff zur Erzeugung der unterschiedlichsten Arten von Papier oder Pappe auch noch andere Zusätze zugegeben werden, wie sie zweckmäßigerweise bei der Papierherstellung verwendet werden, wie z.B. Füllstoffe, Aluminiumsulfat, Leimungsmittel, Trocken- und Naßfestleime, Retentions- und Drainagehilfsmittel oder Farbstoffe. Gegebenenfalls können unter Verwendung einer Leimpresse, einer Walzenauftragmaschine für beidseitige Beschichtung, einer Rakelstreichmaschine für beidseitigen Auftrag oder eines Kalanders Stärke, Polyvinylalkohol, Farbstoffe, Beschichtungsfarben, Oberflächenleimungs- und Antislipmittel aufgebracht werden. Beispiele für Papiere, auf die die Erfindung anwendbar ist, sind Streichroh-, Druck- oder Schreibpapier, Papier für Informationszwecke, Druckpapier mittlerer Qualität, d.h. mit Holzschliff, Wickel-, Toiletten- und Zeitungspapier. Beispiele für Pappen sind Kaschierpapier, Wellpappe, Weißpappe und Gipsdeckenkarton. Diese Papiere bzw. Pappen, die aus dem Zellstoff hergestellt werden, den man unter Verwendung des erfindungsgemäßen sulfonierten Chitosans erhält, zeigen ausgezeichnete Festigkeit.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Herstellungs-, Ausführungs- und Vergleichsbeispielen näher erläutert. Die nachfolgend beschriebenen Herstellungsbeispiele beziehen sich auf die Herstellung von sulfoniertem Chitosan, worin die C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung selektiv sulfoniert sind. Diese Beispiele haben lediglich illustrierenden Charakter und schränken die Erfindung nicht ein.

#### Herstellungsbeispiel 1

Herstellung von Chitosan-3,6-sulfat

Vorbehandlung von Chitosan

Chitosan (ein Produkt der Fa. Tokyo Kasei Kogyo Kabushiki

Kaisha) wurde mit 40%iger Natronlauge vier Stunden lang bei 95°C behandelt, wodurch man nach zweimaliger Wiederholung von Filtration und Neutralisation ein gereinigtes Chitosan (Deacetylierungsgrad 87,2%) erhielt. 5 g des gereinigten Chitosans wurden in 20 g einer 2%igen wäßrigen Essigsäurelösung gelöst und dann durch Neutralisation mit 2%iger wäßriger Natronlauge unter Rühren ausgefällt. Das regenerierte Chitosan wurde mit Wasser und dann mit Methanol gewaschen und anschließend für 3 Stunden in DMF getaucht und ausgepreßt. Auf diese Weise wurde ein vorbehandeltes Chitosan erhalten.

#### Herstellung des Sulfonierungsmittels

24,5 g  $\text{SO}_3$  wurden in 22,4 g DMF unter Bildung von 46,9 g  $\text{SO}_3$ -DMF-Komplex gelöst.

#### Synthese des sulfonierten Chitosans

46,9 des oben beschriebenen  $\text{SO}_3$ -DMF-Komplexes wurden in 200 g Benzol gelöst. Die gesamte Menge an vorbehandeltem Chitosan wurde dann der Lösung zugegeben, wonach diese 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert, mit einer geringen Menge Methanol gewaschen, in Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde dann lyophilisiert und 8,3 g sulfoniertes Chitosan wurden erhalten. Der Sulfonierungsgrad wurde elementaranalytisch ermittelt und betrug 1,12 (Substitutionsgrad) und die Ausbeute, bezogen auf Chitosan, 98,4%.

Durch IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß das erhaltene sulfonierte Chitosan Chitosan-3,6-sulfat ist, bei dem die Hydroxylgruppen in  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_6$ -Stellung selektiv und teilweise sulfoniert sind und die  $\text{NH}_2$ -Gruppe in der  $\text{C}_2$ -Stellung nicht sulfoniert ist.

### Herstellungsbeispiel 2

#### Herstellung von Chitosan-3,6-sulfat-hydrolysat

2 g des im Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen Chitosan-3,6-sulfats wurden in 300 ml 0,1N wäßriger Schwefelsäurelösung gelöst. Die Lösung wurde während 1 Stunde auf 80°C erwärmt, um das Chitosan-3,6-sulfat zu hydrolysieren. Danach wurde die Lösung in einem Eisbad mit 30 ml einer gekühlten 1N wäßrigen Natronlauge bei 10°C neutralisiert und dialysiert, um das gebildete Salz zu entfernen, bei 40°C unter vermindertem Druck eingeengt und lyophilisiert, wodurch man 1,6 g Chitosan-3,6-sulfathydrolysat erhielt.

### Herstellungsbeispiel 3

#### Herstellung von Chitosan-6-sulfat

##### Vorbehandlung von Chitosan

Das vorbehandelte Chitosan wurde wie in Herstellungsbeispiel 1 erhalten.

##### Herstellung des Sulfonierungsmittels

35,7 g Chlorsulfonsäure wurden 22,4 g DMF bei unter 40°C zugetropft unter Bildung von 58,1 g  $\text{ClHSO}_3$ -DMF-Komplex.

##### Synthese des sulfonierten Chitosans

58,1 g  $\text{ClHSO}_3$ -DMF-Komplex (oben beschrieben) wurden in 200 g Benzol gelöst. Die gesamte Menge an vorbehandeltem Chitosan wurde dann der Lösung zugegeben, wonach diese 3 Stunden lang bei 50°C gerührt wurde. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert, mit einer geringen Menge Methanol gewaschen, in Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde dann lyophilisiert und 7,68 g sulfoniertes Chitosan wurde erhalten. Der Sulfonierungsgrad wurde elementaranalytisch ermittelt und betrug 0,88 (Substitutionsgrad) und die Ausbeute, bezogen auf Chitosan, 99,5%.

Durch IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß das erhaltene sulfonierte Chitosan Chitosan-6-sulfat ist, bei dem die Hydroxylgruppe in  $\text{C}_6$ -Stellung selektiv und teilweise sulfoniert ist und die Hydroxylgruppe in  $\text{C}_3$ -Stellung und die  $\text{NH}_2$ -Gruppe in  $\text{C}_2$ -Stellung nicht sulfoniert sind.

#### Herstellungsbeispiel 4

##### Herstellung von Chitosan-6-sulfathydrolysat

Das Chitosan-6-sulfathydrolysat wurde erhalten durch Wiederholung des Verfahrens nach Herstellungsbeispiel 2, nur daß das in Herstellungsbeispiel 3 erhaltene Chitosan-6-sulfat verwendet wurde.

#### Vergleichsbeispiel

Herstellung von Chitosan-N,3,6-sulfat, worin die Hydroxylgruppen in  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_6$ -Stellung sowie die Aminogruppe in  $\text{C}_2$ -Stellung sulfoniert sind.

##### Vorbehandlung von Chitosan

Chitosan (ein Handelsprodukt der Fa. Tokyo Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha) wurde mit 40%iger Natronlauge vier Stunden lang bei  $95^\circ\text{C}$  behandelt, wodurch man nach zweimaliger Wiederholung von Filtration und Neutralisation ein gereinigtes Chitosan (Deacetylierungsgrad 87,2%) erhielt. 5 g des gereinigten Chitosans wurden bei Raumtemperatur während 24 Stunden in 100 ml DMF getaucht und danach abgepreßt, um die Flüssigkeit zu entfernen, so daß das Gesamtgewicht 10 g betrug. Danach wurde das Chitosan der Sulfonierungsbehandlung unterworfen.

##### Herstellung des Sulfonierungsmittels

24,5 g  $\text{SO}_3$  wurden in 22,4 g DMF unter Bildung von 46,9 g  $\text{SO}_3$ -DMF-Komplex gelöst.

##### Synthese des sulfonierten Chitosans

46,9 g des oben beschriebenen  $\text{SO}_3$ -DMF-Komplexes wurden in

200 g DMF gelöst. Die gesamte Menge an oben beschriebenem vorbehandeltem Chitosan wurde dann der Lösung zugegeben, wonach diese 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Danach wurden 240 g Methanol und 80 g 10N NaOH zugegeben, wonach der Niederschlag abfiltriert, mit einer großen Menge Methanol gewaschen, in Wasser gelöst und filtriert wurde. Das Filtrat wurde dann dialysiert, um das Natriumsulfat und das Methanol zu entfernen, eingeeengt und lyophilisiert, wodurch man 5,7 g sulfoniertes Chitosan erhielt. Der Sulfonierungsgrad wurde elementaranalytisch ermittelt und betrug 1,17 (Substitutionsgrad) und die danach berechnete Ausbeute 66,4%.

Durch IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß das erhaltene sulfonierte Chitosan Chitosan-N,3,6-sulfat ist, wobei nicht nur die Hydroxylgruppen in C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung, sondern auch die NH<sub>2</sub>-Gruppe in C<sub>2</sub>-Stellung teilweise sulfoniert sind.

#### Ausführungsbeispiel 1

##### Refiningwirkung des sulfonierten Chitosans

Gewählt wurden Proben eines wasserhaltigen ungemahlten und gebleichten, von einer Papiermühle erhaltenen Nadelholzkraftzellstoffs, bei einem Trockengewicht von 15 g, wobei zur Einstellung der Zellstoffkonzentration von 15% Wasser zugesetzt wurde. Zugesetzt wurden ferner die sulfonierten Chitosane der obigen Herstellungsbeispiele 1 bis 4 und aus dem Vergleichsbeispiel sowie Kongorot (zu Vergleichszwecken) in einer Menge von 1%, bezogen auf das Zellstoffgewicht. Die auf diese Weise erhaltenen Zellstoffe wurden in einer PFI-Mühle unter folgenden Bedingungen vermahlen:

Temperatur: 20°C

Mahldruck: 1,8 kg/cm<sup>2</sup>

Mahlspalt: 0,4 mm.

Als die Drehzahl den vorgegebenen Wert erreichte, wurde der Zellstoff aus der Mühle genommen und der Mahlgrad unter Verwendung des Prüfgeräts vom Typ Canadian standard freeness tester gemessen. In einer PFI-Mühle wurde außerdem auf dieselbe Weise ein Kontrollzellstoff ohne Zusätze gemahlen, wobei ebenfalls der Vermahlungsgrad gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, zeigt das Chitosan-3,6-sulfo-nathydrolysat eine überaus hohe Refiningwirkung. Der durch 6.000 Umdrehungen erzielte Vermahlungsgrad bei Verwendung des Refiningmittels entspricht fast genau dem Vermahlungsgrad bei 8.000 Umdrehungen ohne Zusätze. Im Falle der Sulfo-nierung der Aminogruppe in C<sub>2</sub>-Stellung (Vergleichsbeispiel) kommt es nur zu einer geringen Verbesserung der Refiningwirkung, verglichen mit der Wirkung, die erzielt wird, wenn keine Zusätze zugegeben werden.

TABELLE 1  
Refiningwirkung des sulfonierten Chitosans

Nr.	Zusatz	Mahlgrad (ml)		
		Drehzahl der PFI-Mühle 4.000	6.000	8.000
1	kein Zusatz <sup>1)</sup>	580	470	370
2	Kongorot <sup>2)</sup>	490	375	285
3	C-N,3,6-S <sup>3)</sup>	560	460	370
4	C-3,6-S <sup>4)</sup>	520	420	340
5	C-3,6-S(h) <sup>5)</sup>	510	380	290
6	C-6-S <sup>6)</sup>	535	435	360
7	C-6-S(h) <sup>7)</sup>	520	410	320

Bemerkungen: 1) Kontrolle

2) zu Vergleichszwecken

- 3) Chitosan-N,3,6-sulfat (Vergleichsbeispiel)
- 4) Chitosan-3,6-sulfat (Produkt aus Herstellungsbeispiel 1)
- 5) Chitosan-3,6-sulfathydrolysat (Produkt aus Herstellungsbeispiel 2)
- 6) Chitosan-6-sulfat (Produkt aus Herstellungsbeispiel 3)
- 7) Chitosan-6-sulfathydrolysat (Produkt aus Herstellungsbeispiel 4)

#### Ausführungsbeispiel 2

Die Festigkeit von Papieren verbessernde Wirkung von sulfoniertem Chitosan

Gemahlener Zellstoff mit einem Mahlgrad von ca. 370 ml wurde aus dem in Beispiel 1 erhaltenen Zellstoff ausgewählt und jeweils so eingesetzt, daß 6 g Zellstoff in absolut trockenem Zustand enthalten waren. Jede Probe wurde 10 min mit 1,5 l Wasser zerkleinert. Danach wurde zur Erzielung eines Gesamtvolumens von 2 l noch Wasser zugesetzt, wonach das Gemisch zu Papier mit einem Flächengewicht von  $60,0 \pm 1,0$  g/m<sup>2</sup> bei einem pH von 6,2 verarbeitet wurde. Die Papierherstellung erfolgte nach dem Standardverfahren von TAPPI unter Verwendung einer üblichen Zylinderpapiermaschine unter nachfolgendem Naßabpressen während 5 min unter einer Belastung von 3,9 kg/cm<sup>2</sup> und dann während 2 min unter einer Belastung von 3,5 kg/cm<sup>2</sup>. Das auf diese Weise erhaltene Papier wurde dann bei 20°C auf die entsprechende Feuchtigkeit eingestellt und danach während 24 Stunden auf eine Raumfeuchtigkeit von 65%, wonach entsprechend JIS (Japanese Industrial Standard) P 8112 bzw. 8113 die Berstfestigkeits- bzw. Zugfestigkeitsprüfung durchgeführt wurde. Die Ergebnisse (Berstindices und Reißlängen) sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

TABELLE 2

Die Festigkeit von Papieren verstärkende Wirkung von sulfoniertem Chitosan

Nr.	Zusatz	Mahlgrad (ml)	Berstindex, im trockenen Zustand	Reißlänge (km), im trockenen Zustand
1	Kein Zusatz <sup>1)</sup>	370	5,90	6,73
2	Kongorot <sup>2)</sup>	370	6,06	6,94
3	C-N,3,6-S <sup>3)</sup>	370	6,30	7,65
4	C-3,6-S <sup>4)</sup>	380	6,40	7,80
5	C-3,6-S(h) <sup>5)</sup>	375	6,60	8,35
6	C-6-S <sup>6)</sup>	360	6,60	7,70
7	C-6-S(h) <sup>7)</sup>	320	6,45	8,10

- Anmerkungen: 1) Kontrolle  
2) zu Vergleichszwecken  
3) Chitosan-N,3,6-sulfat (Vergleichsbeispiel)  
4) Chitosan-3,6-sulfat (Produkt aus Herstellungsbeispiel 1)  
5) Chitosan-3,6-sulfathydrolysat (Produkt aus Herstellungsbeispiel 2)  
6) Chitosan-6-sulfat (Produkt aus Herstellungsbeispiel 3)  
7) Chitosan-6-sulfathydrolysat (Produkt aus Herstellungsbeispiel 4)

Wie die Prüfungsergebnisse zeigen, besitzen die durch Feinmahlung unter Verwendung von sulfoniertem Chitosan erhaltenen Papiere höhere Festigkeit als solche ohne Verwendung dieser Verbindungen. Hervorragende Wirkung auf die Verbesserung der Papierfestigkeit zeigt Chitosan-3,6-sulfonathydrolysat, das die stärkste Refiningwirkung besitzt.



In letzter Zeit ist nicht nur im Hinblick auf die Reduzierung der Produktionskosten, sondern auch im Hinblick auf den Umweltschutz Energieeinsparung in der produzierenden Industrie erwünscht. Die Papierherstellung ist einer der am stärksten stromverbrauchenden Industriezweige. Die Bemühungen um die Rückführung der Wärmeenergie bei der Papierherstellung waren zwar von Erfolg gekrönt, der Strombedarf für die mechanischen Stufen des Herstellungsverfahrens konnte jedoch bis heute nicht erheblich gesenkt werden, weshalb die Verminderung des Strombedarfs das gegenwärtige Problem ist. Die Feinmahlung von Holzspänen bzw. von Zellstoff ist eine der typischen stromverbrauchenden Stufen, weshalb die Verminderung des Stromverbrauchs auf dieser Stufe von Bedeutung ist. Bei Zugabe des erfindungsgemäßen sulfonierten Chitosans kann der Strombedarf für die Feinmahlung, verglichen mit der üblichen Feinmahlung ohne Zusätze, um ca. 25% gesenkt werden. Außerdem verbessert der Refiningzusatz die Papierfestigkeit. Die Verknappung an Zellstoffquellen begünstigt heutzutage eine Verminderung der Qualität der Zellstofffasern sowie eine Steigerung des Mischungsanteils des Fertigungsausschusses und damit eine erhöhte Notwendigkeit der Verwendung von Zusätzen wie z.B. von Papierverfestigungsharz. Unter den gegebenen Umständen ist die Verwendung von sulfoniertem Chitosan zur Verbesserung der Feinmahlung und der Papierfestigkeit nicht nur wirtschaftlich, sondern auch in sozialer Hinsicht durchaus bedeutungsvoll.

691 17 906.9-08 - (0492600)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Feinmahlen von Holzspänen bzw. Papiermassen, wobei ein sulfoniertes Chitosan, das selektiv in C<sub>3</sub>-/C<sub>6</sub>-Stellung, nicht jedoch an der NH<sub>2</sub>-Gruppe in der C<sub>2</sub>-Stellung, sulfoniert ist, verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein sulfoniertes Chitosan, das in C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>-Stellung, nicht jedoch an der NH<sub>2</sub>-Gruppe in der C<sub>2</sub>-Stellung, sulfoniert ist, verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein sulfoniertes Chitosan, das nur in C<sub>6</sub>-Stellung, nicht jedoch an der NH<sub>2</sub>-Gruppe in der C<sub>2</sub>-Stellung, sulfoniert ist, verwendet wird.